

カーボンナノチューブのガス吸着

伊藤 篤 工学部技術部 第一技術系第一班 電子材料工学講座

要旨 燃料電池の水素貯蔵材として期待される単層カーボンナノチューブの水素ガス吸着能について、直径依存性、アモルファスカーボンと金属触媒を除去した精製の効果、熱処理でチューブ先端を開いた効果、比表面積の異なるカーボンブラックとアモルファスカーボンの比較を容量法による吸着等温線測定と四重極質量分析計による昇温脱離測定から検討した。

1. はじめに

エネルギーの確保と地球環境の保全は、技術面から同時に解決が求められる課題である。この解決策のひとつに自然環境の中で繰り返し利用が可能な水力、風力、太陽光、地熱などの再生可能エネルギーの利用があげられる。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)によるニューサンシャイン計画の水素エネルギー利用技術研究開発は、再生可能エネルギーから製造する水素を二次エネルギー媒体とする体系の確立を目的としている。この再生可能エネルギーから得られた水素を利用する技術の中でも、高分子固体電解質型燃料電池(PEFC; Polymer Electrolyte Fuel Cell)は、市販が始まった燃料電池自動車の動力源としてゼロエミッションを実現し、理想的な方式として今後の普及が期待されている。PEFC への水素ガス供給は、高圧ボンベ、水素吸蔵合金、燃料改質器で実用レベルの研究開発が行われている。さきの燃料電池自動車は、高圧タンク(35Mpa)による貯蔵方式を採用しており、今後の普及には、さらに小型軽量で高密度かつ安全で取り扱い性と出力制御性に優れた水素ガス貯蔵方式の開発が不可欠である。炭素材料は、古くから吸着剤として用いられ豊富な資源量と軽量であるメリットに加え、フラーレンやカーボンナノチューブに代表される多様な構造と物性を有することから、水素ガス貯蔵材として注目を集めている。本報告では、アーク放電法で作製したSWNTsとアモルファスカーボンおよびカーボンブラックのガス吸着能について、四重極質量分析計による昇温脱離(TPD; Temperature Programed Desorption)測定と容量法による吸着等温線測定から検討した結果を報告する。

2. カーボンナノチューブとガス吸着

カーボンナノチューブは、炭素六角網面からなるグラフェンシートが円筒状に丸まった直径がナノメートルオーダーの物質で、円筒の層数により単層ナノチューブ(SWNTs; Single Wall carbon NanoTubes)と多層ナノチューブに分けられる。SWNTs の構造モデルと透過電子顕微鏡による観察像を図1に示す。この構造モデルからも分かるように全ての原子が表面にあり、観察像からは、SWNTs が複数本の束を形成している様子が見られる。古くから吸着剤として使われてきた活性炭などのグラファイト構造と比べると、均一性の高い事実上無限長のマイクロ孔をチューブ表面、内部、間に持つ。この特徴がSWNTs 特有のガス吸着特性を支配していると考えられ、従来の炭素材料に比べ優れた水素吸着能が期待されている。これまでに実用化の指標を上回る結果も報告されているが、試料の構造、純度、アモルファスカーボンや触媒金属の除去などのキャラクタライズが不十分と見られることから、再現性と信頼性のある評価を得るには至っていない。

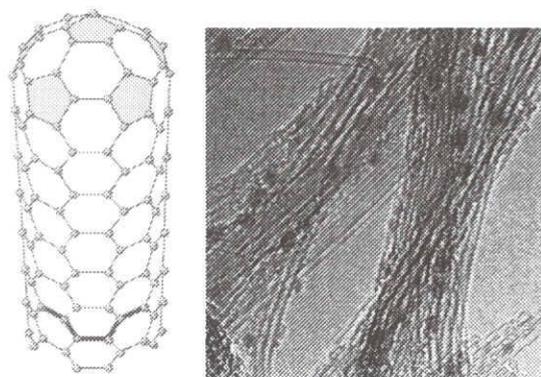


図1 単層ナノチューブの構造モデル 透過型電子顕微鏡による観察像

3. 実験方法

3.1 試料

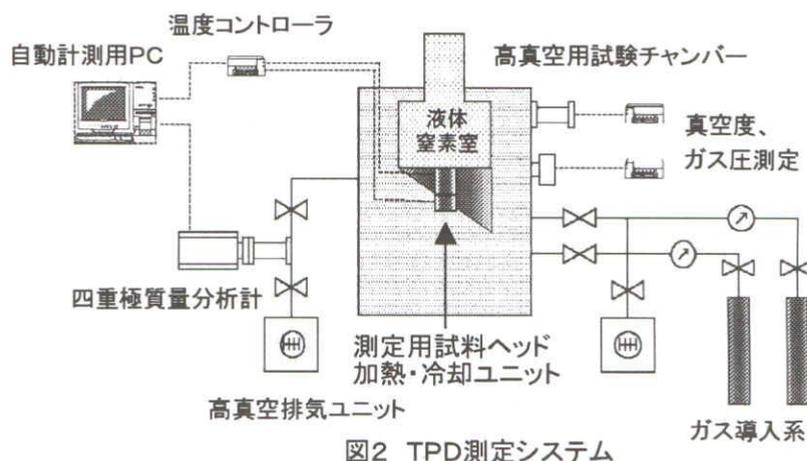
試料は①アーク放電法で触媒金属の割合を変えて生成した平均直径(1.5, 1.8, 2.3nm)の異なる SWNTs, 3種 ②SWNTs(直径 1.5nm;①で生成)に含まれるアモルファスカーボンと触媒金属を過酸化水素水と塩酸により精製したもの ③精製試料(②の試料)に熱処理を行い SWNTs の先端を開いたもの ④比表面積の異なるカーボンブラック(CB; CarbonBlack) 2種とアモルファスカーボン の8試料を用いた。

3.2 測定装置

(1) 四重極質量分析計による

TPD測定

試料へのガス吸着後, 高真空下で昇温し, 脱離するガスの分子種, 脱離量, 脱離温度, 脱離圧力を四重極質量分析計で観察した。装置の構成を図2に示す。



(2) 容量法による吸着等温線

試料を一定温度に保ちガス吸着前後の平衡圧力から吸着量を求めた。平衡相対圧と吸着量から吸着等温線をプロットすることで吸着状態が解析できる。また, BET吸着理論に従い窒素分子の占有面積から比表面積を求めた。測定装置は, 日本ベル社製全自動高圧ガス吸着量測定装置 BELSORP-HPを用いた。

4. 結果と考察

4.1 直径の異なる SWNTs

77kでの吸着ガス, 水素, 窒素の容量法による吸着等温線とTPD測定の結果を図3-1, 2に示す。吸着等温線は, IUPAC で分類する I 型とII型の両方の特徴を示しており, 平衡相対圧の低圧部でマイクロ孔への吸着がみられ, その後多分子層への吸着が観察された。TPD測定では, 水素が -135°C に窒素が -125°C 付近に脱離ピークが観察された。

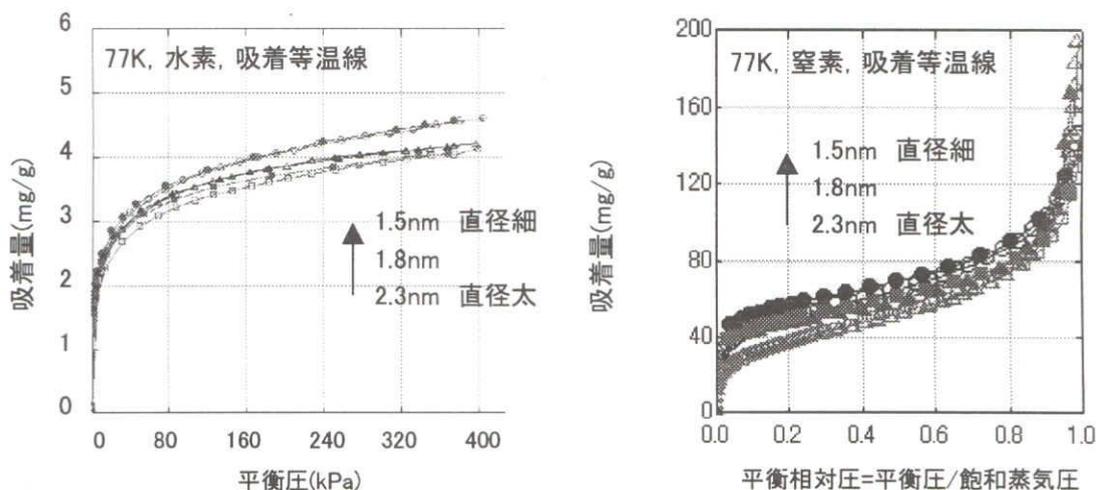


図3-1 直径の異なる SWNTs の77kでの水素, 窒素の容量法による吸着等温線測定

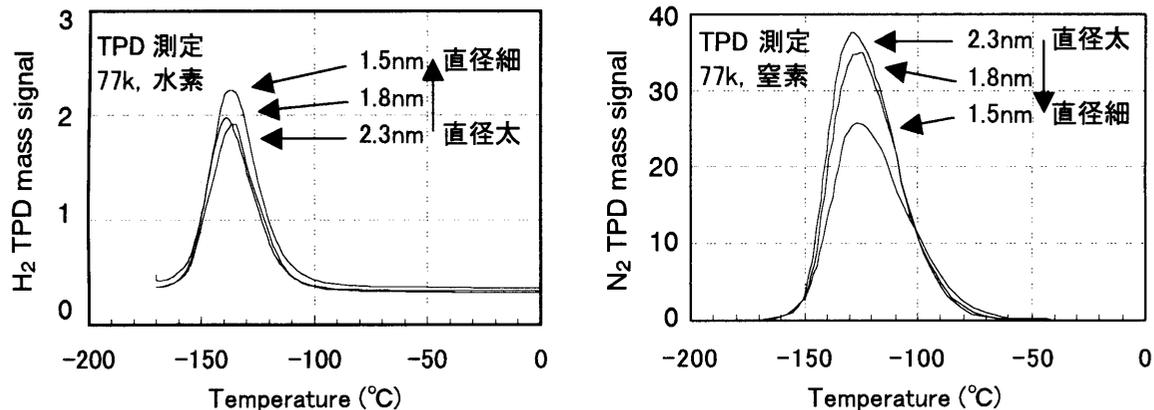


図3-2 直径の異なるSWNTsの77kでの水素，窒素のTPD測定

4. 2 直径の異なるSWNTs, 同試料の精製と熱処理, 比表面積の異なるCB, アモルファスカーボン

77kでの容量法による吸着等温線測定から求めた400kPaでの水素吸着量とBET法により求めた比表面積および水素，窒素のTPD測定から求めた脱離ピーク値との相関を表1に示す。

表1 各試料と吸着ガス，測定法別の吸着量，脱離ピークの相関

測定	試料, 特徴	SWNTsの直径が細いほど	SWNTs 精製, 熱処理により	SWNTs, 直径1.5nmはアモルファスカーボンに較べて	CB, 比表面積大きいほど
容量法 H ₂ 吸着量		大きい	小さい	小さい	大きい
容量法 N ₂ 比表面積				大きい	
TPD 測定 H ₂				大きい	小さい
TPD 測定 N ₂		小さい			大きい

ガス吸着能の評価は，容量法による77kでの吸着等温線測定でBET理論により窒素分子の占有面積から求めた比表面積が一般的に用いられる。容量法は，+3~5乗 Paでの圧力平衡を測定し，TPD測定は-6乗 Paで吸着している気体分子を昇温により脱離する量を測定している。SWNTsは直径が細いほど容量法で求めた水素，窒素の吸着量とTPD測定で求めた水素の脱離量が大きい傾向を示したが，窒素のTPD測定では逆の結果となった。この原因は不明であるが，直径の違いによる脱離量の差は，①吸着ガスとSWNTs相互の吸着力 ②細孔と吸着ガス分子の大きさが関係していると考えられる。比表面積を求めている圧力域(5~35kPa)では，SWNTsの吸着面が1層以上のガス分子で埋め尽くされた状態にあり，van del Waals力の微少な違いが現れず，TPD測定では，-6乗 Paでの昇温による脱離量を見ていることから，微少な差が現れたのではないかと考えられる。

精製および熱処理による吸着量の減少は，SWNTsで直径の最も細い1.5nmが比表面積143(m²/g)と最も大きかった。この試料のSWNTs重量比が30wt%であり，精製によりアモルファスカーボンを除去することで比表面積の増加が期待されたが，55(m²/g)と約40%に減少する結果となった。また，熱処理によりCNT先端が開いた効果も見られず，水素，窒素，容量法，TPD測定の全てで同じ傾向を示した。この原因としては，精製によりバンドルの形成が壊されたことや精製が不十分のために除去したアモルファスカーボンが残留しておりチューブの表面やバンドル間に付着しガス吸着を妨げていることが考えられる，今後の精製方法と条件

の探索が必要である。

SWNTs, 1.5nm とアモルファスでは、吸着または脱離ピークの相関が水素の容量法による吸着量のみ逆転した。今後、アモルファス試料の透過型電子顕微鏡観察を行い、SWNTs 中に含まれるアモルファスと同じものか観察する必要がある。

CBの比表面積と吸着または脱離ピークの相関が水素のTPD測定のみ逆転した。比表面積の大きなCBは直径1.5nm, SWNTsの約10倍の比表面積であるが、窒素のTPD測定による脱離ピークは、約10分の1となった。同様に水素でも4.5倍の吸着量に対して、TPD測定による脱離ピークは0.7倍となった。CBの大きな比表面積は、BETプロットを求めている平衡相対圧0.05~0.35の範囲で単分子層の形成が完了しているために大きく計算されたとも考えられ、TPD測定の脱離ピークが小さい結果は、細孔径のサイズと相互作用ポテンシャルが作用していることが要因とも考えられる。

5. まとめ

燃料電池の水素貯蔵材として期待される単層カーボンナノチューブの水素ガス吸着能について、直径依存性、アモルファスカーボンと金属触媒を除去した精製の効果、熱処理でチューブ先端を開いた効果、比表面積の異なるカーボンブラックとアモルファスカーボンの比較を容量法による吸着等温線測定と四重極質量分析計による昇温脱離測定から検討した。今回作製した未精製のSWNTsは直径が細いほど吸着量が多く、アモルファスカーボンと金属触媒を除去した精製および熱処理でチューブ先端を開いたことによる吸着量の増加は見られなかった。直径が最も細い未精製のSWNTsはアモルファスカーボンより大きな比表面積と脱離量を示したが、水素吸着量は少なかった。未精製のSWNTsより大きな比表面積と水素吸着量を持つCBの水素脱離量は少なかった。また、各試料で吸着量と脱離量の相関がガス種によって異なることから、今後、 α_s プロットによる細孔の解析が必要である。

【参考文献】

1. 齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, コロナ社
2. 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科学, 丸善
3. 稲垣道夫, 解説・カーボンファミリー, アグネ承風社
4. 曾根田靖, カーボンナノチューブの基礎と工業化の最前線, 第6講カーボンナノストラクチャーによる水素吸蔵 pp.189-222, NTS
5. 緒方啓典, 齋藤弥八, カーボンナノチューブを利用した水素貯蔵, ECO INDUSTRY, Vol.6 No.12 pp.5-11 (2001)
6. A.C.Dillon et al., Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Nature, Vol.386, 27, MARCH pp.377(1997)
7. 瀬戸山徳彦, 鈴木孝臣, 金子克美, 活性炭の細孔構造の簡易決定法にたいする分子シミュレーションによる研究, 炭素 TANSO, No.179, pp.159-166, (1997)

本研究は文部科学省, 平成14年度科学研究費補助金(奨励研究)「カーボンナノチューブの水素ガス吸着測定システムの開発」の交付を受けて行われた。